

12

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2001-146567**(43)Date of publication of application : **29.05.2001**

(51)Int.Cl. C09D163/00
B05D 1/04
B05D 1/22
B05D 7/24
C09D 5/03
C09D 5/08
C09D163/02

(21)Application number : **2000-270985** (71)Applicant : **LOCK PAINT KK**

(22)Date of filing : **07.09.2000** (72)Inventor : **ITO MASAOKI**
IMAMURA KOJI
AZUMA TOMOAKI

(30)Priority

Priority number : **11258024** Priority date : **10.09.1999** Priority country : **JP**

(54) ZINC-RICH POWDER COATING COMPOSITION, ITS COATING METHOD AND COATED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a zinc-rich powder coating composition which is solvent-free and, in addition, exhibits corrosion protective properties superior to the performances of the conventional solvent type zinc-rich paint and zinc plating, and to provide its coating method and a coated product obtained thereby.

SOLUTION: The zinc-rich powder coating composition comprises a zinc metal powder, an epoxy resin (e.g. a bisphenol A type epoxy resin, a bisphenol F type epoxy resin or a crystalline epoxy resin) as the binder, and a curing agent as the major components. The coating method uses the same, and the coated product is obtained by the coating method.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-146567

(P2001-146567A)

(43) 公開日 平成13年5月29日 (2001.5.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 9 D 163/00		C 0 9 D 163/00	
B 0 5 D 1/04		B 0 5 D 1/04	Z
1/22		1/22	
7/24	3 0 2	7/24	3 0 2 Y
	3 0 3		3 0 3 C
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-270985(P2000-270985)

(22) 出願日 平成12年9月7日 (2000.9.7)

(31) 優先権主張番号 特願平11-258024

(32) 優先日 平成11年9月10日 (1999.9.10)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 391056066

ロックペイント株式会社

大阪府大阪市西淀川区姫島3丁目1番47号

(72) 発明者 伊藤 正昭

大阪府大阪市西淀川区姫島3丁目1番47号

ロックペイント株式会社内

(72) 発明者 今村 公司

大阪府大阪市西淀川区姫島3丁目1番47号

ロックペイント株式会社内

(72) 発明者 東 智明

大阪府大阪市西淀川区姫島3丁目1番47号

ロックペイント株式会社内

(74) 代理人 100086346

弁理士 鮫島 武信

(54) 【発明の名称】 ジンクリッチ粉体塗料組成物、その塗装方法及び塗装体

(57) 【要約】

【課題】 無溶剤で、しかも従来の溶剤型ジンクリッチペイント及び亜鉛メッキの性能を上回る防食性を示すジンクリッチ粉体塗料組成物、及びその塗装方法、並びに塗装体の提供を図る。

【解決手段】 亜鉛金属末と、バインダーとしてエポキシ樹脂（例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、結晶性エポキシ樹脂）と、硬化剤とを主成分とするジンクリッチ粉体塗料組成物、及びその塗装方法、並びに塗装体を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛金属末と、エポキシ樹脂および硬化剤を配合したバインダー成分とを主成分とするジnkリッチ粉体塗料組成物。

【請求項2】 亜鉛金属末と、エポキシ樹脂および硬化剤を配合したバインダー成分とを主成分とするジnkリッチ粉体塗料組成物であって、このバインダー成分としてのエポキシ樹脂の少なくとも1種が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂であることを特徴とするジnkリッチ粉体塗料組成物。

【請求項3】 ビスフェノールA型エポキシ樹脂を含有する上記バインダー成分と亜鉛金属末との混合比率が、バインダー成分100重量部に対して亜鉛金属末100～550重量部であることを特徴とする請求項2記載のジnkリッチ粉体塗料組成物。

【請求項4】 亜鉛金属末と、エポキシ樹脂および硬化剤を配合したバインダー成分とを主成分とするジnkリッチ粉体塗料組成物であって、このバインダー成分としてのエポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と結晶性エポキシ樹脂との少なくとも2種であることを特徴とするジnkリッチ粉体塗料組成物。

【請求項5】 ビスフェノールA型エポキシ樹脂および結晶性エポキシ樹脂の混合比率が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂100重量部に対して結晶性エポキシ樹脂1～50重量部であり、これらのエポキシ樹脂を含有するバインダー成分と亜鉛金属末との混合比率が、バインダー100重量部に対して亜鉛金属末100～800重量部であることを特徴とする請求項4記載のジnkリッチ粉体塗料組成物。

【請求項6】 亜鉛金属末と、エポキシ樹脂および硬化剤を配合したバインダー成分とを主成分とするジnkリッチ粉体塗料組成物であって、このバインダー成分としてのエポキシ樹脂の少なくとも1種が、ビスフェノールF型エポキシ樹脂であることを特徴とするジnkリッチ粉体塗料組成物。

【請求項7】 ビスフェノールF型エポキシ樹脂を含有するバインダー成分と亜鉛金属末との混合比率が、バインダー成分100重量部に対して亜鉛金属末100～800重量部であることを特徴とする請求項6記載のジnkリッチ粉体塗料組成物。

【請求項8】 亜鉛金属末と、エポキシ樹脂および硬化剤を配合したバインダー成分とを主成分とするジnkリッチ粉体塗料組成物であって、このバインダー成分としてのエポキシ樹脂が、ビスフェノールF型エポキシ樹脂と結晶性エポキシ樹脂との少なくとも2種であることを特徴とするジnkリッチ粉体塗料組成物。

【請求項9】 ビスフェノールF型エポキシ樹脂と結晶性エポキシ樹脂の混合比率が、ビスフェノールF型エポキシ樹脂100重量部に対して結晶性エポキシ樹脂1～50重量部であり、これらのエポキシ樹脂を含有するバ

インダー成分と亜鉛金属末との混合比率が、バインダー成分100重量部に対して亜鉛金属末100～1000重量部であることを特徴とする請求項8記載のジnkリッチ粉体塗料組成物。

【請求項10】 亜鉛金属末と、エポキシ樹脂および硬化剤を配合したバインダー成分とを主成分とするジnkリッチ粉体塗料組成物であって、このバインダー成分としてのエポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノールF型エポキシ樹脂との少なくとも2種であることを特徴とするジnkリッチ粉体塗料組成物。

【請求項11】 ビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノールF型エポキシ樹脂との混合比率が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂100重量部に対してビスフェノールF型エポキシ樹脂1～9900重量部であり、これらのエポキシ樹脂を含有するバインダー成分と亜鉛金属末との混合比率が、バインダー成分100重量部に対して亜鉛金属末100～700重量部であることを特徴とする請求項10記載のジnkリッチ粉体塗料組成物。

【請求項12】 亜鉛金属末と、エポキシ樹脂および硬化剤を配合したバインダー成分とを主成分とするジnkリッチ粉体塗料組成物であって、このバインダー成分としてのエポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノールF型エポキシ樹脂及び結晶性エポキシ樹脂の少なくとも3種であることを特徴とするジnkリッチ粉体塗料組成物。

【請求項13】 ビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノールF型エポキシ樹脂と結晶性エポキシ樹脂の混合比率が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂100重量部に対してビスフェノールF型エポキシ樹脂1～9900重量部及び結晶性エポキシ樹脂1～5000重量部であり、これらのエポキシ樹脂を含有するバインダー成分と亜鉛金属末との混合比率が、バインダー成分100重量部に対して亜鉛金属末100～1000重量部であることを特徴とする請求項12記載のジnkリッチ粉体塗料組成物。

【請求項14】 亜鉛金属末の平均粒径が3μm以下であることを特徴とする請求項1～13の何れかに記載のジnkリッチ粉体塗料組成物。

【請求項15】 請求項1～14に記載のジnkリッチ粉体塗料組成物を、粉体静電塗装機又は流動浸漬法又は静電流動浸漬法によって金属に塗装、焼付することを特徴とする防食塗装方法。

【請求項16】 請求項1～14に記載のジnkリッチ粉体塗料組成物により、防食性のある塗膜が形成されたことを特徴とする防食塗装体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本願発明は、ジnkリッチ粉

体塗料組成物、その塗装方法、並びにその塗装体に関する。

【0002】

【従来の技術】亜鉛による鉄の防錆効果は古くから知られている。鋼材の防錆塗料として亜鉛金属末を主成分とした「ジンクリッチプライマー」および「厚膜形ジンクリッチペイント」が市販されており、それぞれについて JIS K 5552 および K 5553 が制定されている。これらは亜鉛金属末、バインダーとしてエポキシ樹脂（あるいはアルキルシリケート）、硬化剤および溶剤などを主原料とした塗料である。より詳しくは、従来から使用されてきたジンクリッチペイントは、ビヒクルとして使用される樹脂により、有機ジンクリッチペイントと無機ジンクリッチペイントに大別される。前者はビヒクルとして主にエポキシ樹脂と硬化剤（ポリアミド、アミンアダクトなど）を、後者にはアルキルシリケート樹脂が用いられ、いずれも有機溶剤を必須成分として使用している。これらのジンクリッチペイントは透過水分により腐食電池が形成された場合、高濃度に配合された亜鉛金属末が鉄素地に代つて腐食すること、すなわち、電気化学的防食機能によって優れた防食性を示す。また溶出した亜鉛が水分や炭酸ガスと反応した亜鉛化合物がジンクリッチペイント塗膜表面や塗膜内にある空隙を徐々に埋め尽くし、緻密化することで外部からの腐食因子の透過を抑制する機能も持っている。以上のような特性からジンクリッチペイントは重防食塗装系の基礎塗膜を形成する溶剤系塗料として広く使用されてきた。また、一方では上記の亜鉛金属末含有塗料よりも、もっと古くから広く鉄材の防錆防食の目的で亜鉛メッキ鉄板が実用化され今日に至っている。上記両者の防錆の原理は亜鉛の鉄に対する電気化学的防食作用であって、いずれもその有効性が認められ、現代の工業社会においては鉄鋼製品の防錆の目的には必須不可欠のものとして使用されてきたのである。

ところが最近になって環境問題による規制が厳しくなり、塗料に関しては溶剤の使用が強く抑制されるようになった。また亜鉛メッキの場合にも、メッキ工程で生じるシアン化合物やクロム酸塩類等の廃棄物の処理コスト高騰によって、亜鉛メッキ加工が難しくなりつつある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】このように、今日の世界中の塗料業界では、地球環境をよくするために塗料から溶剤など VOC 成分を減らす、あるいは無くす新しい技術開発努力が続けられている。ところが、従来から用いられてきたジンクリッチペイントは、前述のように、有機溶剤を必須成分として使用しているものである。そこで、本願発明は、無溶剤で、しかも従来のジンクリッチペイント及び亜鉛メッキの性能を上回る、ジンクリッチ粉体塗料組成物、及び、このジンクリッチ粉体塗料組成物を用いた塗装方法、並びに、このジンクリッチ粉体塗料組成物により塗装されることにより極めて高い防食

性を示す塗装体の提供を目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】かくして、本願発明者らは、無溶剤型ジンクリッチペイントの開発を目指して鋭意検討した結果、無溶剤で、しかも従来のジンクリッチペイント及び亜鉛メッキの性能をはるかに上回る、ジンクリッチ粉体塗料の開発に成功し、本願発明を成させるに到った。すなわち、本願の第1の発明は、亜鉛金属末と、エポキシ樹脂および硬化剤を配合したバインダー成分とを主成分とするジンクリッチ粉体塗料組成物を提供する。本願の第2の発明は、亜鉛金属末と、エポキシ樹脂および硬化剤を配合したバインダー成分とを主成分とするジンクリッチ粉体塗料組成物であって、このエポキシ樹脂の少なくとも1種が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂であることを特徴とするものを提供する。本願の第3の発明は、上記の第2の発明に係るジンクリッチ粉体塗料組成物において、ビスフェノールA型エポキシ樹脂バインダーと亜鉛金属末との混合比率がエポキシ樹脂バインダー100重量部に対して亜鉛金属末100～550重量部（好ましくは450～550重量部）であることを特徴とするものを提供する。

【0005】本願発明にあつては、エポキシ樹脂および硬化剤をバインダー成分とすることによって、亜鉛金属末を多量に含有する、無溶剤型のジンクリッチペイントを得ることができたものであり、さらに、第2、第3の発明に係るジンクリッチ粉体塗料組成物にあつては、既存のジンクリッチペイント（溶剤型）や亜鉛メッキ鋼板よりも耐食性において遥かに優れていることが確認された。特に、亜鉛金属末／ビスフェノールA型エポキシ樹脂含有バインダー比率が450／100～550／100（いずれも重量部）の範囲では、耐食性が非常に優れている。ところが、同比率が400／100以下になると、ジンクリッチペイント（溶剤型）よりも良い結果を示しているものの、耐食性が低下する。他方、同比率が600／100を越えると分散作業性が低下し、均一相の粉体とならず、ジンクリッチ粉体塗料を作ることが困難である。その原因は、粘度の高いビスフェノールA型エポキシ樹脂に多量の亜鉛金属末を加えることによって、流れ性が失われてしまうことによると考えられる。そこで、さらに多量の亜鉛金属末を配合できるようにビスフェノールA型エポキシ樹脂を低粘度化する目的で、各種のエポキシ樹脂、例えばネオペンチルグリコールグリシジルエーテル、ポリプロプレングリコールジグリシジルエーテル等、エポキシ反応性希釈剤を加えて検討したが何れも成功しなかったところ、結晶性エポキシ樹脂 2, 5ジターシャリーブチル 1, 4フェニレンビス（オキシメチルオキシラン）を混合することによって、亜鉛金属末配合量を、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のみをバインダーとして使用する場合に比して、大幅に増大させることができることを発見し、本願の第4及び

第5の発明を完成させた。

【0006】即ち、本願の第4の発明は、亜鉛金属末と、エポキシ樹脂および硬化剤を配合したバインダー成分とを主成分とするジンクリッチ粉体塗料組成物であって、このバインダー成分としてのエポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と結晶性エポキシ樹脂との少なくとも2種であることを特徴とするジンクリッチ粉体塗料組成物を提供する。本願の第5の発明にあっては、第4の発明に係るジンクリッチ粉体塗料組成物にあって、ビスフェノールA型エポキシ樹脂および結晶性エポキシ樹脂の混合比率が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂100重量部に対して結晶性エポキシ樹脂1〜50重量部（好ましくは10〜30重量部）であり、これらのエポキシ樹脂を含有するバインダー成分と亜鉛金属末との混合比率が、バインダー100重量部に対して亜鉛金属末100〜800重量部（好ましくは100〜650重量部、より好ましくは400〜650重量部）であることを特徴とするものを提供する。この結晶性エポキシ樹脂としては、2,5ジターシャリーブチル1,4フェニレンビス（オキシメチルオキシラン）等を例示し得る。この結晶性エポキシ樹脂を配合することによって、塗膜中における亜鉛金属末の含有量を増大させることができたことは勿論、バインダーと亜鉛金属末表面、鋼板表面との濡れ性を改善して、より安定した塗膜を形成することにより、防食性をより一層向上させることができたものである。

【0007】次に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂は、価格も安く優れた性能を持つ樹脂であるが、上述のように、ジンクリッチ粉体塗料を作る場合には、その高粘度が弱点となっている。防食性能を高めるためには、亜鉛金属末／バインダー比率が高いほど好ましいが、同比率が600／100を越えると分散作業性が低下し、ジンクリッチ粉体塗料を作ることが困難であった。本願発明者らは、さらに優れた耐食性能のものを求めて研究を重ねた結果、ビスフェノールF型エポキシ樹脂をバインダー成分として用いることにより、防食性能を向上させたジンクリッチ粉体塗料を完成させた。後に示す化学式(1)及び(2)のように、ビスフェノールF型エポキシ樹脂は、ビスフェノールA骨格の真中にある炭素原子についたメチル基が2つとも水素原子に置換された構造をなしており、その粘度(35PS/25°C)はビスフェノールA型エポキシ樹脂の粘度(130PS/25°C)と比べてはるかに低く亜鉛金属末を高充填でき、優れた耐食性能を得ることができることを知見して、本願の第6、第7の発明を完成させたものである。即ち、本願の第6の発明は、亜鉛金属末と、エポキシ樹脂および硬化剤を配合したバインダー成分とを主成分とするジンクリッチ粉体塗料組成物であって、このバインダー成分としてのエポキシ樹脂の少なくとも1種が、ビスフェノールF型エポキシ樹脂であることを特徴とする

ジンクリッチ粉体塗料組成物を提供するものである。さらに、本願の第7の発明は、本願の第6の発明に係るジンクリッチ粉体塗料組成物において、ビスフェノールF型エポキシ樹脂を含有するバインダー成分と亜鉛金属末との混合比率が、バインダー成分100重量部に対して亜鉛金属末100〜800重量部（好ましくは100〜700重量部、より好ましくは400〜650重量部）であることを特徴とするものを提供する。

【0008】上記のように、ジンクリッチ粉体塗料の耐食性能は、塗膜中における亜鉛金属末の含有量によって影響を受けるであろうことが予測されるが、単にそれだけではなく、バインダーと亜鉛金属末表面、鋼板表面との濡れ性にも大きな関係があると思われる。そこで、本願発明者らは、結晶性樹脂を配合することによって、この点を改善し、耐食性能をより一層向上させることができたジンクリッチ粉体塗料組成物を完成させた。即ち、本願の第8の発明は、亜鉛金属末と、エポキシ樹脂および硬化剤を配合したバインダー成分とを主成分とするジンクリッチ粉体塗料組成物であって、このバインダー成分としてのエポキシ樹脂が、ビスフェノールF型エポキシ樹脂と結晶性エポキシ樹脂との少なくとも2種であることを特徴とするジンクリッチ粉体塗料組成物を提供する。また、本願の第9の発明は、上記の第8の発明に係るジンクリッチ粉体塗料組成物にあって、ビスフェノールF型エポキシ樹脂と結晶性エポキシ樹脂の混合比率が、ビスフェノールF型エポキシ樹脂100重量部に対して結晶性エポキシ樹脂1〜50重量部（好ましくは5〜15重量部）であり、これらのエポキシ樹脂を含有するバインダー成分と亜鉛金属末との混合比率が、バインダー成分100重量部に対して亜鉛金属末100〜1000重量部（好ましくは100〜750重量部、より好ましくは400〜700重量部）であることを特徴とするものを提供する。

【0009】また次に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂は、価格も安く優れた性能を持つ樹脂である反面、その高粘度が弱点となり、亜鉛金属末／バインダー比率を高めるのに限度があった。この欠点を、上記の第4、第5、第8、第9、第12、第13の発明のように、結晶性エポキシ樹脂を混合することによって解決することも可能であるが、結晶性エポキシ樹脂は非常に高価であり、コスト面でその使用には限界がある。そこで、本願発明者らは、前述のように、粘度が低く、しかも価格も比較的安いビスフェノールF型エポキシ樹脂を混合することによって、エポキシ樹脂成分全体の粘度を抑えることにより、低価格化の要請と、亜鉛金属末の混合比率の向上の要請との双方の要請を満たすことのできるジンクリッチ粉体塗料組成物を完成させた。即ち、本願の第10の発明は、亜鉛金属末と、エポキシ樹脂および硬化剤を配合したバインダー成分とを主成分とするジンクリッチ粉体塗料組成物であって、このバインダー成分として

のエポキシ樹脂が、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂とビスフェノール F 型エポキシ樹脂との少なくとも 2 種であることを特徴とするジンクリッチ粉体塗料組成物を提供するものである。また、本願の第 11 の発明は、上記の第 10 発明に係るジンクリッチ粉体塗料組成物にあって、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂とビスフェノール F 型エポキシ樹脂との混合比率が、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 100 重量部に対してビスフェノール F 型エポキシ樹脂 1~9900 重量部（好ましくは、40~240 重量部）であり、これらのエポキシ樹脂を含有するバインダー成分と亜鉛金属末との混合比率が、バインダー成分 100 重量部に対して亜鉛金属末 100~700 重量部（好ましくは 100~650 重量部、より好ましくは 400~600 重量部）であることを特徴とするものを提供する。

【0010】さらに、本願の第 12 の発明は、亜鉛金属末と、エポキシ樹脂および硬化剤を配合したバインダー成分とを主成分とするジンクリッチ粉体塗料組成物であって、このバインダー成分としてのエポキシ樹脂が、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂とビスフェノール F 型エポキシ樹脂及び結晶性エポキシ樹脂の少なくとも 3 種であることを特徴とするジンクリッチ粉体塗料組成物を提供する。また、本願の第 13 の発明は、上記の第 12 発明に係るジンクリッチ粉体塗料組成物にあって、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂とビスフェノール F 型エポキシ樹脂と結晶性エポキシ樹脂の混合比率が、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 100 重量部に対してビスフェノール F 型エポキシ樹脂 1~9900 重量部（好ましくは、40~240 重量部）及び結晶性エポキシ樹脂 1~5000 重量部（好ましくは、3~1500 重量部）であり、これらのエポキシ樹脂を含有するバインダー成分と亜鉛金属末との混合比率が、バインダー成分 100 重量部に対して亜鉛金属末 100~1000 重量部（好ましくは 100~750 重量部、より好ましくは 400~700 重量部）であることを特徴とするものを提供する。

【0011】これら、第 12 及び第 13 の発明に係るジンクリッチ粉体塗料組成物にあっては、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂とビスフェノール F 型エポキシ樹脂とを混合するのに加えて、結晶性エポキシ樹脂を混合することにより、低価格化の要請と、亜鉛金属末の混合比率の向上の要請との双方の要請を満たしつつ、バインダーと亜鉛金属末表面、鋼板表面との濡れ性を改善し、耐食性能をより一層向上させることができたジンクリッチ粉体塗料組成物を提供するものである。

【0012】さらに、本願の第 14 の発明は、上記の第 1 乃至第 13 の何れかの発明に係るジンクリッチ粉体塗料組成物にあって、亜鉛金属末の平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下、望ましくは $2\sim 3\mu\text{m}$ であることを特徴とするものを提供することにより、ジンクリッチ粉体塗料組成物の

耐食性能をさらに一層向上させることができたものである。特に、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂は、価格も安く優れた性能を持つ樹脂であるが、発明者の開発当初の知見によると、亜鉛金属末にビスフェノール A 型エポキシ樹脂を配合したジンクリッチ粉体塗料組成物は、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂を配合したものに比して、耐食性能が若干劣るものしか得られなかった。ところが、鋭意研究の結果、亜鉛金属末の平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下、望ましくは $2\sim 3\mu\text{m}$ であるものを用いることによって、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂と同等の耐食性能を得ることを知見し、この第 14 の発明を完成させたものである。さらに、前述のように、結晶性エポキシ樹脂をさらに加えることにより、高い耐食性能を得ることができると同時に、低価格化、亜鉛金属末の混合比率の向上、濡れ性の改善という諸効果を発揮するジンクリッチ粉体塗料組成物を提供することができるものである。

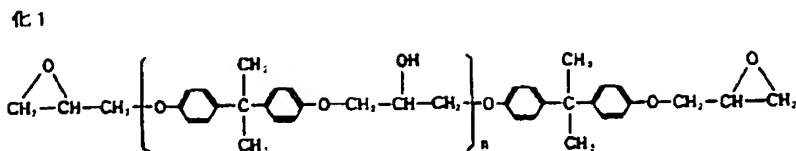
【0013】本願の第 15 の発明は、上記の第 1 乃至第 14 の何れかの発明に係るジンクリッチ粉体塗料組成物を、粉体静電塗装機又は流動浸漬法又は静電流動浸漬法によって金属に塗装、焼付することを特徴とする防食塗装方法を提供する。また、本願の第 16 の発明は、上記の第 1 乃至第 14 の何れかの発明に係るジンクリッチ粉体塗料組成物により、防食性のある塗膜が形成されたことを特徴とする防食塗装体を提供する。

【0014】上記の第 1 乃至第 14 の何れかの発明に係るジンクリッチ粉体塗料組成物は、粉体静電塗装機又は流動浸漬法又は静電流動浸漬法によって金属に塗装、焼付することができるものであり、これらの発明によるジンクリッチ粉体塗料組成物を塗装した鋼板等の塗装体は、後述の実施例でも確認されるように、従来からの亜鉛メッキ塗装鋼板よりもケタ違いに優れた防食性能を示すものである。また社会的に要請されている環境保全並びに省エネルギーの立場からも、本願発明によるジンクリッチ粉体塗料は亜鉛メッキに取って代わって、より高度のニーズに応えることのできる性能を有している。従ってその用途、言い換えれば、第 15 の発明の塗装方法が適用される対象物、或いは、第 16 の発明に係る塗装体は、広範囲に広がることが期待される。具体的には、橋梁、船舶、海洋構築物、貯蔵タンク、道路のガードレール、各種建造物や土木工事に使われる鉄筋コンクリートの鉄筋バーや鋼板材、送電線鉄塔、自動車車体、自動車部品、また各種電機、機械等々、枚挙にいとまがない。

【0015】本願発明の各エポキシ樹脂の化学式を以下に示す。化 1 はビスフェノール A 型エポキシ樹脂、化 2 はビスフェノール F 型エポキシ樹脂、化 3 は結晶性エポキシ樹脂（2,5 ジターシャリーブチル 1,4 フェニレンビス（オキシメチルオキシラン））である。

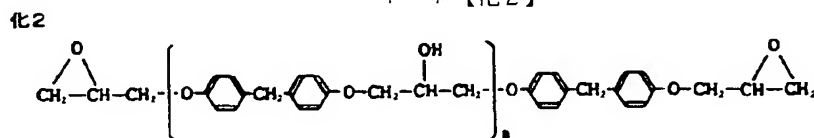
【0016】

【化1】



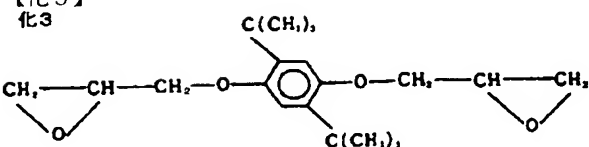
【0017】

* * 【化2】



【0018】

【化3】



【0019】本願発明に用いる亜鉛金属末は、従来のジンクリッチ塗料（溶剤型）と同様のものを用いることができ、その粒径2～10 μ mが適当である。特に、分散作業性や耐食性能の向上の観点からすると、平均粒径は2～3 μ mとすることが最も望ましい。硬化剤は、エポキシ粉体塗料用として用いられる硬化剤を利用でき、例えば、芳香族アミン、酸無水物、ジシアンジアミド、及び有機酸ジヒドロラジッド等の誘導体を用いることができる。上記の成分に加えて、粉体塗料用に加工したアクリルホモポリマ等の添加剤や触媒等の他の成分を加えることも可能である。また、上記に示した各エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂を併用することもできる。但し、常温で液状のエポキシ樹脂は、粉体塗料として適さない。ジンクリッチ粉体塗料組成物は、通常の粉体塗料製造法により製造することができ、例えば、上記の成分と、必要に応じて添加剤や触媒等を加えた原料を混合し、熔融分散、冷却、粉碎、篩分工程を経て製造することができる。完成したジンクリッチ粉体塗料組成物の平均粒度は、他の粉体塗料と同程度でよく、10～50 μ mが適当である。

【0020】本願発明に係る亜鉛金属末と各種エポキシ樹脂及び硬化剤を配合したバインダー成分を主成分とするジンクリッチ粉体塗料組成物は、粉体静電塗装機、又は流動浸漬法又は静電流動浸漬法等、粉体塗料に用いられる塗装方法によって金属に塗装、焼付けすることができる。塗装機としては、コロナ放電式静電塗装機、トリボ式静電塗装機（摩擦帯電ガン）、静電流動浸漬法、流動浸漬法等いずれを用いても本発明のジンクリッチ粉体塗料は塗装可能である。被塗装材（即ち、塗装体の基材）は、金属、特に、冷延鋼板、圧延鋼板が普通用いられる。平板でない形状のものでは、鉄筋コンクリート用

の鉄筋バーやワイヤー類にも塗装できる。中空管の内面塗装の場合にも、特殊の形状のものは別として、ポールガンを用いることによって可能である。これら鉄材の塗装前の養生としては、無処理の状態でもよいが、ショットブラスト、酸洗い等の表面調整や、更にはリン酸塩化成皮膜処理（リン酸亜鉛、リン酸鉄、リン酸クロム等による）を施した方が一層効果大きい。

【0021】本願発明によるジンクリッチ粉体塗料の膜厚は、10～1,000 μ mの範囲で塗装できる。塗装された被塗物は、120～250℃の温度で、3～60分間焼付ける。ちなみに熔融亜鉛メッキを施す場合には、亜鉛の融点419.5℃以上の高温を必要とする。本願発明によるジンクリッチ粉体塗料は、塗装後そのまま使用しても勿論差し支えないが、一般的にはその上に別の塗料を塗装して仕上げるのが普通である。この場合の上塗塗料としては、溶剤型塗料、水系塗料、粉体塗料等の中から何れを選んでもよいが、ジンクリッチ粉体塗料と上塗塗料との層間付着性に問題の生ずる恐れがある場合には、その間にプライマー塗装を挟むこともできる。プライマーとしては、ジンクリッチ粉体塗料のバインダーがエポキシ樹脂であるから、同類のエポキシプライマーを用いることが望ましい。

【0022】

【実施例】次に、本願発明の理解を高めるために、実施例を示すが、本願発明はこの実施例に限定して理解されるべきではない。

【0023】実施例1～6

ビスフェノールA型エポキシ樹脂からなるバインダー成分、亜鉛金属末とを混合し、熔融分散、冷却、粉碎、篩分工程を経てジンクリッチ粉体塗料を製造する。この製造方法に従って、実施例1～6を製造し、その配合と性能の比較データを表1に示す。この表1に示されるように、実施例1～6は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（表にはA型とのみ表示、以下同じ）として、エピコート（A型）1002（エピコートは油化シェル社の商標）を用いたもので、この樹脂を用いたバインダーと、亜鉛金属末との配合比率を変えて実施例1～6とした。硬化剤はアラルダイトHT-2844（ジシアンジアミド誘導

体、旭チバ社製品)を使用した(後述の他の実施例においても同様)。エポキシ樹脂に計算量の硬化剤を混合したもの100重量部をバインダーとした。亜鉛金属末には、堺化学製ジンクダスト#3、平均粒径4 μ mを用いた。硬化条件は185℃、15分間焼付。塗膜の膜厚は60～70 μ mとした(後述の他の実施例においても同様)。ま*

表1

実施例 番号	エポキシ樹脂 A型	亜鉛末と バインダーとの配 合比率	塗膜中の 亜鉛含量 (重量%)	分散作 業性	粉碎性	造膜性	耐食性 (塩水噴霧試験)	
							1000時間	2000時間
1	100	600/100	85.7	×	—	—	—	—
2	100	550/100	84.6	△	○	△～○	4点	3点
3	100	500/100	83.3	△	○	△～○	4点	3点
4	100	450/100	81.8	○	○	○	4点	3点
5	100	400/100	80.0	○	○	○	3点	—
6	100	300/100	75.0	○	○	○	2点	—
比較例 番号	塗料又は メッキ	膜厚 (μ m)	塗膜中の 亜鉛含量 (重量%)	分散作 業性	粉碎性	造膜性	耐食性 (塩水噴霧試験)	
							1000時間	2000時間
1	溶剤型	60～70	>75	—	—	—	1点	—
2	亜鉛メッキ	70	100	—	—	—	2点	—
3	亜鉛メッキ	40	100	—	—	—	1点	—

【0025】表1中の「分散作業性」は、ジンクリッチ粉体塗料の製造工程においてミキサー及びエクストルーダー内で均一相の混合物が生成するか否かを調べた結果を示す。「粉碎性」は、クーリングベルトを出た後、微粉碎工程において、粉碎機に融着状態が起こるか否かを調べた結果を示す。「造膜性」は、塗装して塗装作業に支障がないかどうか、また、塗膜の外観から平滑な塗膜が形成されているかどうか調べた結果を示す。「耐食性」はJIS K 5400耐塩水噴霧性試験方法にしたがって調

べた結果を示す。

【0026】「分散作業性」「粉碎性」「造膜性」の評価は、次の通りである。

×：塗料化不可

△：困難だが塗料化は可能

○：塗料化可能

「耐食性の評価」は5点法で評価した。

1点：塗板全面に赤錆発生したもの

2点：塗板のクロスカットにそって幅広く赤錆発生したもの

*た、比較例1～3として、現在市販のジンクリッチペイント(溶剤型)と、熔融亜鉛メッキ鋼板の性能を示した。

【0024】

【表1】

3点：塗板のクロスカットにそって若干の赤錆発生したもの

4点：塗板のクロスカットにそってわずかな赤錆発生したもの

5点：赤錆発生なし

尚、表中の「—」は、テスト不能又は1点以下を示す。これらの評価は、後述の他の実施例についても同様である。

【0027】表1から、亜鉛金属末/バインダー比率450/100～550/100のものは、既存のジンクリッチペイント(溶剤型)や亜鉛メッキ鋼板よりも耐食性において遥かに優れていることがわかる。過去何十年間にもわたって最も優れた重防食下塗料として用いられてきたジンクリッチペイントおよび亜鉛メッキよりも、この発明による溶剤型ジンクリッチ粉体塗料の方が桁違いに優れた耐食性を有していることを確認できたのは驚くべき発見であった。表1から、亜鉛金属末/バインダー比率が450/100～550/100の範囲は優れているが、400/100以下になると耐食性は急

に低下する（それでも溶剤型ジンクリッチペイントよりも良い結果を示していることは注目に値する）。この結果により、亜鉛金属末／バインダー比率は高いほど優れた耐食性を示すであろうことが推定される。

【0028】次に、表2に、実施例7～12を示す。この実施例7～12は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂に、結晶性エポキシ樹脂（表には結晶とのみ表示、以下同じ）を加えた混合物をバインダー成分として作ったジンクリッチ粉体塗料組成物で、表2には、その配合と性能を示した。この実施例7～12は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、結晶性エポキシ樹脂（2，5ジターシャリーブチル1，4フェニレンビス（オキシメチルオキシラン））とを混合することによって、亜鉛金属末配合量を、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のみをバインダー

表2

実施例 番号	エポキシ樹脂 A型／結晶 の配合比率	亜鉛末と バインダーとの配 合比率	塗膜中の 亜鉛含量 (重量%)	分散作 業性	粉砕性	造膜性	耐食性 (塩水噴霧試験)	
							1000時間	2000時間
7	90/10	800/100	88.8	△	○	△～○	4点	3点
8	90/10	700/100	87.5	△	○	△～○	4点	3点
9	90/10	650/100	86.8	○	○	○	4点	4点
10	90/10	600/100	85.7	○	○	○	4点	4点
11	90/10	500/100	83.8	○	○	○	4点	4点
12	90/10	450/100	81.8	○	○	○	4点	4点

【0030】次に、表3に、実施例12～20を示す。この実施例13～20は、ビスフェノールF型エポキシ樹脂をバインダー成分として用いたもので、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いた例に比して、亜鉛金属末配合量を、大幅に増大させることができ、耐食性を向上させ得ることが確認された。特に実施例16～20にあっては、極めて良好な耐食性ととも分散作業性、粉砕性、造膜性についても、最も良好な結果を示したもので

* ダーとして使用する場合に比して、大幅に増大させることができた例である。特に実施例9～12にあっては、良好な耐食性ととも分散作業性、粉砕性、造膜性についても、最も良好な結果を示した。この2，5ジターシャリーブチル1，4フェニレンビス（オキシメチルオキシラン）（東都化成製品 エポトートYDC-1312）は融点138～145℃を越えると、高流動性を示す。また、この結晶性エポキシ樹脂を若干量添加することによって、濡れ性が改良され、さらに、ジンクリッチ粉体塗料の塗り肌がきれいに仕上がるというメリットも生じた。

【0029】

【表2】

ある。ビスフェノールF型エポキシ樹脂（表にはF型とのみ表示、以下同じ）としては、エポトート（F型）YDF2004（エポトートは東都化成社の商標）を用いたもので、この樹脂と硬化剤を用いたバインダーと、亜鉛金属末との配合比率を変えて実施例12～20とした。表3に、その配合と性能を示した。

【0031】

【表3】

15
表3

実施例 番号	エポキシ樹脂 F型	亜鉛末と バインダーとの配 合比率	塗膜中の 亜鉛含量 (重量%)	分散作 業性	粉砕性	塗膜性	耐食性 (塩水噴霧試験)	
							1000時間	2000時間
13	100	900/100	90.0	×	—	—	—	—
14	100	800/100	88.8	△	△	△	3点	2点
15	100	700/100	87.5	○～△	○	○～△	4点	4点
16	100	650/100	86.6	○	○	○	5点	5点
17	100	600/100	85.7	○	○	○	5点	5点
18	100	500/100	83.3	○	○	○	5点	5点
19	100	450/100	81.8	○	○	○	5点	5点
20	100	400/100	80.0	○	○	○	4点	4点

【0032】次に、表4に実施例21～28を示し、表5に実施例29～34を示す。実施例21～28は、ビスフェノールF型エポキシ樹脂と結晶性エポキシ樹脂（2，5ジターシャリーブチル1，4フェニレンビス（オキシメチルオキシラン））をバインダー成分として作ったジンクリッチ粉体塗料組成物である。実施例29～31は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノールF型エポキシ樹脂とバインダー成分として作ったジンクリッチ粉体塗料組成物である。実施例32～34は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノール*

表4

実施例 番号	エポキシ樹脂 F型/結晶 の配合比率	亜鉛末と バインダーとの配 合比率	塗膜中の 亜鉛含量 (重量%)	分散作 業性	粉砕性	塗膜性	耐食性 (塩水噴霧試験)	
							1000時間	2000時間
21	90/10	1100/100	91.6	×	—	—	—	—
22	90/10	1000/100	90.9	×	—	—	—	—
23	90/10	900/100	90.0	△	△～○	△～○	3点	2点
24	90/10	800/100	88.8	△	△～○	○	4点	4点
25	90/10	700/100	87.5	○	○	○	5点	5点
26	90/10	600/100	85.7	○	○	○	5点	5点
27	90/10	500/100	83.3	○	○	○	5点	5点
28	90/10	400/100	80.0	○	○	○	5点	5点

【0034】

【表5】

表5

実施例 番号	エポキシ樹 脂 F型/A型 の配合比率	亜鉛末と バインダ ーとの配 合比率	塗膜中の 亜鉛含量 (重量%)	分散作 業性	粉砕性	造膜性	耐食性 (塩水噴霧試験)	
							1000時間	2000時間
29	70/80	600/100	85.7	○	○	○	5点	5点
30	70/80	500/100	83.3	○	○	○	5点	5点
31	70/80	400/100	80.0	○	○	○	4点	4点
実施例 番号	エポキシ樹 脂 F型/A型 /結晶 の配合比率	亜鉛末と バインダ ーとの配 合比率	塗膜中の 亜鉛含量 (重量%)	分散作 業性	粉砕性	造膜性	耐食性 (塩水噴霧試験)	
							1000時間	2000時間
32	70/80/10	700/100	87.5	○	○	○	5点	5点
33	70/80/10	500/100	83.3	○	○	○	5点	5点
34	70/80/10	400/100	80.0	○	○	○	5点	5点

【0035】次に、表6に実施例35～37を示す。前記の実施例1～34は、いずれも平均粒径が4 μ mの亜鉛金属末を用いたが、表6の実施例35～37にあっては、平均粒径が2～3 μ mの亜鉛金属末を用いたものである。実施例35にあっては、粒子径の小さな亜鉛金属末を使用することによって、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のみを用いた場合にあっては、分散作業性が改善され、亜鉛金属末の配合率を向上させることが可能となったことは勿論、ビスフェノールF型エポキシ樹脂を用いた実施例17と同じく極めて高い耐食性を得ることができたことは、発明者にとっても驚くべき事実であった。また同様に、結晶性エポキシ樹脂を添加した実施例36にあっては、実施例10に比して耐食性が向上し *

表6

実施例 番号	亜鉛末の 平均粒径 (μ m)	エポキシ樹 脂 F型/A型 /結晶 の配合比率	亜鉛末と バインダ ーとの配 合比率	塗膜中の 亜鉛含量 (重量%)	分散作 業性	粉砕性	造膜性	耐食性 (塩水噴霧試験)	
								1000時間	2000時間
35	2～3	0/100/0	600/100	85.7	○	○	○	5点	5点
36	2～3	0/90/10	600/100	85.7	○	○	○	5点	5点
37	2～3	100/0/0	600/100	85.7	○	○	○	5点	5点

【0037】

【発明の効果】本願発明は、有機溶剤を使用しない無溶剤で、しかも従来の溶剤型ジンクリッチペイント及び亜鉛メッキの性能と同等若しくはそれ以上の防食性を示す

*た。尚、これらの実施例35～37にあっては、いずれも、分散作業性は「○：塗料化可能」であり、評価基準上、それ以上の評価は示されていないが、同じ「○：塗料化可能」であっても、平均粒径が4 μ mの亜鉛金属末を用いた場合よりも、分散性がより良好であった。これらの実施例35～37にあっては、粒子径の細かい亜鉛金属末を使用することによって、分散作業性が改善され、濡れ性が向上し、他の実施例より緻密な塗膜が形成されることによって、極めて高い耐食性を得ることができたものであると思われる。

【0036】

【表6】

ジンクリッチ粉体塗料組成物を提供することができたものである。特に、本願の第2乃至第3の発明は、従来の溶剤型ジンクリッチペイント及び亜鉛メッキの性能以上の防食性を示すジンクリッチ粉体塗料組成物を提供する

ことができたものである。さらに、本願の第4乃至第14の発明は、亜鉛金属末の配合量を大幅に増大させることができ、しかも、分散作業性の低下を防止でき、均一相の粉体塗料を得ることができると共に、良好な塗り肌を示すジンクリッチ粉体塗料組成物を提供することができたものである。本願の第15の発明は、従来の溶剤型*

* ジンクリッチペイント及び亜鉛メッキの性能と同等若しくはそれ以上の防食性を示す塗膜を形成することのできる防食塗装方法を提供することができたものであり、本願の第16の発明は、極めて高い防食性能を備えた塗装体を提供することができたものである。

【手続補正書】

【提出日】平成12年9月12日（2000. 9. 12）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】「分散作業性」「粉碎性」「造膜性」の評価は、次の通りである。

×：塗料化不可

△：困難だが塗料化は可能

○：塗料化可能

「耐食性の評価」は5点法で評価した。

1点：塗板全面に赤錆発生したもの

2点：塗板のクロスカットにそって幅広く赤錆発生したもの

3点：塗板のクロスカットにそって若干の赤錆発生したもの

4点：塗板のクロスカットにそってわずかな赤錆発生したもの

5点：赤錆発生なし

尚、表中の「－」は、テスト不能又は1点以下を示す。これらの評価は、後述の他の実施例についても同様である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】表1から、亜鉛金属末／バインダー比率450／100～550／100のものは、既存のジンクリッチペイント（溶剤型）や亜鉛メッキ鋼板よりも耐食※

※ 性において遥かに優れていることがわかる。過去何十年間にもわたって最も優れた重防食下塗料として用いられてきたジンクリッチペイントおよび亜鉛メッキよりも、この発明によるジンクリッチ粉体塗料の方が桁違いに優れた耐食性を有していることを確認できたのは驚くべき発見であった。表1から、亜鉛金属末／バインダー比率が450／100～550／100の範囲は優れているが、400／100以下になると耐食性は急に低下する（それでも溶剤型ジンクリッチペイントよりも良い結果を示していることは注目値する）。この結果により、亜鉛金属末／バインダー比率は高いほど優れた耐食性を示すであろうことが推定される。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】次に、表3に、実施例13～20を示す。この実施例13～20は、ビスフェノールF型エポキシ樹脂をバインダー成分として用いたもので、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いた例に比して、亜鉛金属末配合量を、大幅に増大させることができ、耐食性を向上させ得ることが確認された。特に実施例16～20にあっては、極めて良好な耐食性ととも分散作業性、粉碎性、造膜性についても、最も良好な結果を示したものである。ビスフェノールF型エポキシ樹脂（表にはF型とのみ表示、以下同じ）としては、エポトート（F型）YDF2004（エポトートは東都化成社の商標）を用いたもので、この樹脂と硬化剤を用いたバインダーと、亜鉛金属末との配合比率を変えて実施例13～20とした。表3に、その配合と性能を示した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C09D 5/03

5/08

163/02

識別記号

F I

C09D 5/03

5/08

163/02

特マコード（参考）